

PAT-NO: JP403094818A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03094818 A  
TITLE: CATALYTIC CONVERTER  
PUBN-DATE: April 19, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SHIRAISHI, EIICHI

TSUCHIYA, KAZUO

OHATA, TOMOHISA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTDN/A

APPL-NO: JP01230347

APPL-DATE: September 7, 1989

INT-CL (IPC): B01D053/36 , B01J023/46 , B01J035/02 , F01N003/28

US-CL-CURRENT: 422/170

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the purification capacity when the air-to-fuel ratio is high at high temp. by incorporating rhodium, platinum or palladium into a catalyst on the inlet side of exhaust gas and palladium and rhodium into the catalyst on the outlet side and controlling the volume ratio of both catalysts to (8:1)-(1:3).

CONSTITUTION: A soln. of platinum nitrate in dinitrodiamine, a rhodium nitrate soln. and activated alumina are mixed to form alumina carrying platinum and rhodium, the alumina and cerium oxide are then wet-crushed to obtain a slurry, and a monolithic carrier is dipped in the slurry to obtain a catalyst on the inlet side of exhaust gas. Meanwhile, alumina carrying palladium and rhodium is formed from a palladium nitrate soln., a rhodium nitrate soln. and activated alumina, the alumina and cerium oxide are wet-pulverized to obtain a slurry, and a monolithic carrier is dipped in the slurry to obtain a catalyst on the outlet side of exhaust gas. The volume ratio of the inlet-side catalyst to outlet-side catalyst packed in the catalytic converter is controlled to (8:1)-(1:3). Consequently, the purification capacity is improved when the air-to-fuel ratio is high at high temp.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-94818

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)4月19日

B 01 D 53/36

1 0 3 B

8616-4D

B 01 J 23/46

3 1 1 A

8017-4G

35/02

P

6939-4G

F 01 N 3/28

3 0 1 Q

7910-3G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 触媒コンバータ装置

⑰ 特 願 平1-230347

⑱ 出 願 平1(1989)9月7日

⑲ 発 明 者 白 石 英 市 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

⑲ 発 明 者 土 谷 一 雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

⑲ 発 明 者 大 幡 知 久 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

触媒コンバータ装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 1つの触媒コンバータ装置内に複数個の排気ガス浄化用触媒を収納してなる触媒コンバータ装置において、排気ガス流入側の触媒(A)が(a)ロジウムと白金または(b)ロジウム、白金およびパラジウムを含有してなり、排気ガス流出側の触媒(B)がパラジウムおよびロジウムを含有してなり、かつ排気ガス流入側の触媒(A)と排気ガス流出側の触媒(B)の体積比((A):(B))が8:1~1:3であることを特徴とする触媒コンバータ装置。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車の排気ガス浄化を行うための触媒コンバータ装置に関する。

(従来の技術)

自動車の排気ガス浄化において用いられる触媒

は、通常、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を同時に除去する(以下「三元性能」という)三元触媒が用いられている。

近年、省燃費化エンジンの高出力化に伴い浄化性能にすぐれた触媒が強く求められている。また、現行よりさらに強化された排気ガス規制、特にHC規制が施行されつつある。このような状況下において従来の三元触媒では性能面で十分とはいえない。

通常、自動車は理論空燃比近傍で運転されるが、加速時には、燃料リッチな雰囲気(以下「リッチ側」又は「リッチ時」という)となり、多量のHCが排出される問題がある。そのため、リッチ側の空燃比でHC浄化能を向上させることが必要となる。

HC、COをより完全に燃焼させる触媒として、流入側に酸化用触媒、流出側に還元用触媒を設け、さらにこの流出側の前部に白金(Pt)、後部にロジウム(Rh)を分けて用いた触媒コンバータ装置が示されているが(特開昭55-164715号)、流入側の触媒にはRhを含まず、流出側のみに含むもの

であり、かつ流入側と流出側の触媒間に拡散室を有するもので、本発明とは範ちゅうが異なるものである。

その他、触媒を流入側と流出側に分割したものとして、高温活性型触媒（チタン、クロム等）を上流に、低温活性型触媒（貴金属）を下流に担持した触媒コンバータ装置（特開昭49-41772号）、三元触媒において流入側・流出側の触媒のウォッシュコート量、貴金属量、セリウム含有量、セル密度を規定した触媒コンバータ装置（特開昭64-7935号）が示されているが、これらの触媒には具体的記載が少なく実施するには、さらに検討を必要とするものである。また、熱容量の異なる複数の触媒を用いた触媒コンバータ装置（実開昭56-50716号）が示されているが、具体的な値がなく、またその目的は単にスタートアップ用に小さな触媒を設けたものであるために、HC、COの燃焼に対しての効果は不十分である。

（発明が解決しようとする課題）

現行よりさらに強化された排気ガス規制が施行

されつつある状況下で、燃料リッチな雰囲気において排出されるHCの多い排気ガスを浄化する性能が高く、かつ安価な触媒コンバータ装置の提示が求められている。

（課題を解決するための手段）

(i) 1つの触媒コンバータ装置内に複数個の排気ガス浄化用触媒を収納してなる触媒コンバータ装置において、排気ガス流入側の触媒（A）が(a)ロジウムと白金または(b)ロジウム、白金およびパラジウムを含有してなり、排気ガス流出側の触媒（B）がパラジウムおよびロジウムを含有してなり、かつ排気ガス流入側の触媒（A）と排気ガス流出側の触媒（B）の体積比（A）：（B）が8：1～1：3であることを特徴とする触媒コンバータ装置。

本発明者らの知見によるとHC酸化能においてPdは不飽和HC、Ptは飽和HCの浄化能がすぐれている。この特性を最高に発揮させるため、上記のごとく触媒を組み合せを行った結果、触媒体積比が排気ガス流入側と流出側で8：1～1：3の範囲の場

合、空燃比がリッチ時の浄化能の向上化、特にHC浄化能の向上化が可能となった。

本発明の他の効果として、従来のPtおよびRhを含有する触媒1個を触媒コンバータに収納する場合に比べその流出側のPtをPdに置換しうるものである。PdはPtより安価であるためコスト低下につながる。さらに排気流入側の触媒のPtの一部をPdに置換したトリメタル（Pt、Pd、Rh）触媒でも、上記性能向上が示されさらにコスト低下となる。

また、この排気流入側の触媒と排気流出側の触媒の体積比が8：1～1：3である。

この体積比が1：3より流入側が小になるとNO<sub>x</sub>浄化能の低下をきたし、また、体積比が8：1より流入側が大となるとリッチ側でのHC浄化能の向上が少なくなるのである。

上記、パラジウム、ロジウムまたは白金は金属酸化物に担持されてなりこの金属酸化物には、活性アルミナ、α-アルミナ、シリカ、チタニア、シリカ-アルミナ、酸化鉄、酸化ニッケル、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、希土

類酸化物等があげられる。

また、酸化セリウム（以下「セリア」という）は少なくとも排気流入側の触媒に含有してなり、好ましくは、排気流入側および流出側の両方の触媒に含有されているものである。

（実施例）

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の趣旨に反しない限り、これらのものに限定されることはないことはいうまでもない。

#### 実施例1

ジニトロジアンミン白金の硝酸水溶液（Pt含量：100g／リットル）41.7mlと硝酸ロジウム水溶液（Rh含量：50g／リットル）16.7mlを純水で500mlに希釈した水溶液に活性アルミナ500gを入れ、混合した後、150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間焼成を行い、白金、ロジウム担持アルミナを得た。ついで白金、ロジウム担持アルミナ500gとセリア250gを湿式粉碎しスラリーを得た。このスラリーに前記同

様0.85ℓのモノリス担体を浸し、余分のスラリーを吹き飛ばした後150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間焼成し、流入側用の完成触媒を得た。

この得られた触媒には1リットル当りPtが0.83g Rhが0.17g 担持されていた(以下、触媒1リットル当りの重量を「g/ℓ」と記述する。)

次に、硝酸パラジウム水溶液(Pd含量:100g/リットル)41.7mlと硝酸ロジウム水溶液(Rh含量:50g/リットル)16.7mlを純水で500mlに希釈した水溶液に活性アルミナ500gを入れ、混合した後、150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間焼成を行ないパラジウム、ロジウム担持アルミナを得た。

ついでパラジウム、ロジウム担持アルミナ500gとセリア250gを湿式粉碎しスラリーを得た。

このスラリーに0.85ℓのモノリス担体を浸し、余分のスラリーを吹き飛ばした後、150℃で3時間乾燥し、400℃で2時間焼成し、流出側用の完成触媒を得た。

実施例1において、排気流入側の触媒の白金およびロジウムをパラジウムおよびロジウムに替え各々0.83g/ℓ、0.17g/ℓ担持した以外は実施例1と同様にして触媒を得た。また、排気ガス流出側の触媒は、実施例1と同様にして得た。比較例3および4

実施例1において排気ガス流入側および流出側の触媒体積を種々変えた以外は実施例1と同様にして触媒を得た。結果は表1に示した。但し触媒1リットル当りのパラジウム、ロジウムおよび白金の量は実施例1と同一量である。

#### 実施例6

実施例1～5および比較例1～4で得られた触媒について、エンジン耐久走行後の高温下で空燃比がリッチ側時のHC、COおよびNOについて触媒性能を調べた。

(耐久条件)

耐久走行は、市販の電子制御方式のエンジンを使用し、各触媒コンバータを装着し行った。入口温度が850℃、耐久時間は100Hrで行った。

この得られた触媒には1リットル当りPdが0.83g/ℓ、Rhが0.17g/ℓ担持されていた。

#### 実施例2

排気流入側の触媒の白金およびロジウムに替え白金、パラジウムおよびロジウムを各々0.42g/ℓ、0.42g/ℓおよび0.17g/ℓにした以外は実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 実施例3～5

排気流入側および流出側の触媒容量を種々変えた以外は実施例1と同様にして触媒を得た。結果は表1に示した。

但し、触媒1リットル当りのパラジウム、ロジウムおよび白金の量は同一である。

#### 比較例1

実施例1において排気流出側の触媒のパラジウムおよびロジウムを白金およびロジウムに替え、各々0.83g/ℓ、0.17g/ℓ担持した以外は実施例1と同様にして触媒を得た。また排気ガス流入側の触媒は実施例1と同様にして得た。

#### 比較例2

(高温下での空燃比がリッチ時の性能)

次に高温で空燃比がリッチ時の触媒性能は触媒入口温度を400℃にて以下の条件で行った。エンジンの空燃比(Air/Fuel又はA/F)を1.5から1.4まで連続的に変化させた(外部発振機で1Hzのサイン波型シグナルをエンジンのコントロール部に導入し、空燃比を±1.0A/F、1Hzで振動させた)。そして、空燃比がリッチ時であるA/Fが1.4.4の浄化率(Conv.)を表2に示した。

(発明の効果)

表2より本発明に係る実施例1～5の触媒は、比較例1～4に比べて、高温での空燃比がリッチ時の浄化能、特にHC浄化能に顕著な効果があり、さらに本発明に係る排気ガス流入側と流出側の触媒容量比の範囲内であれば上記触媒性能がさらに向上し、また高価なPtをPtより安価なPdに代替しても上記の高性能が示され、コストの低限を図ることができる。

表2 耐久走行後の空燃比リッチの性能

(A/F = 14.4)

触媒	HC Conv. (%)	CO Conv. (%)	NO Conv. (%)
実施例1	88	74	99
" 2	88	73	99
" 3	87	72	99
" 4	88	72	99
" 5	87	72	99
比較例1	74	65	99
" 2	80	64	94
" 3	83	69	99
" 4	84	70	95

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

表1

触媒	排気ガス流入側の触媒 触媒組成 (g/g)	排気ガス流出側の触媒 触媒組成 (g/g)	触媒容量比 入口側/出口側
	容量 (g)	容量 (g)	
実施例1	Pt=0.83 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	1/1
" 2	Pt=0.42 Pd=0.17 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	1/1
" 3	Pt=0.83 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	2.4/1
" 4	Pt=0.83 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	8/1
" 5	Pt=0.83 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	1/3
比較例1	Pt=0.83 Rh=0.17	Pt=0.83 Rh=0.17	1/1
" 2	Pd=0.83 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	1/1
" 3	Pt=0.83 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	9/1
" 4	Pt=0.83 Rh=0.17	Pd=0.83 Rh=0.17	1/5

手続補正書 (自発)

平成元年10月24日

特許庁長官 吉田文毅 殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第230347号

## 2. 発明の名称

触媒コンバータ装置

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中 島

(連絡先)

〒100

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03-506-7503



方式 関

## 4. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5. 補正の内容

(1) 明細書第6頁最下行～第7頁第1行において、

「……このスラリーに前記同様0.85gのモノリス担体を浸し……」を

「……このスラリーに0.85gのモノリス担体（コージェライト質のハニカムモノリス担体（日本碍子株式会社製）、横断面が1インチ平方当たり約400個のガス流通セルを有する）を浸し……」に訂正する。

(2) 明細書第7頁第17行において、

「このスラリーに0.85gのモノリス担体……」を

「このスラリーに前記同様0.85gのモノリス担体……」に訂正する。